

BEST AVAILABLE COPY

Reference (10)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-166037

(43)Date of publication of application : 29.08.1985

(51)Int.Cl.

B01J 37/04
B01J 23/18
B01J 23/20
B01J 23/24
B01J 23/32
B01J 23/64
B01J 23/68
B01J 23/84
B01J 27/057
B01J 27/182
// C07C120/14
C07C121/32

(21)Application number : 59-

019369

(71)Applicant : NITTO CHEM IND
CO LTD

(22)Date of filing :

07.02.1984

(72)Inventor : SASAKI TOMU
NAKAMURA TOSHIO
UCHIUMI HIROSHI
MURATA HIROSHI
NAKAMURA
YOSHIMI**(54) MANUFACTURE OF OXIDE CATALYST CONTAINING ANTIMONY
DEPOSITED ON SILICA**

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the titled catalyst having high activity and high strength by using honeycomb-grain size distribution type silica sol which is derived under the existence of two kinds of silica sol in the specified proportion whose average grain size is different, as the silica sol which is used for the preparation of slurry.

CONSTITUTION: In the method for manufacturing the titled catalyst obtained by heat-treating slurry at $\leq 7\text{pH}$ and $\geq 40^\circ\text{C}$ in which Sb compound, multivalent metal compound and silica sol are contained as an essential component and thereafter drying and calcining the slurry, as the silica sol which is used for the preparation of slurry, the

honeycomb-grain size distribution type silica sol which is derived under the existence of the following silica sols A, B in the following amount whose average grain sizes are different is used. The silica sol A is equivalent amount to 10W90wt% of total silica contained in the catalyst and the silica sol B is equivalent amount to 90W10wt% of total silica contained in the catalyst. However, when the average grain sizes of the silica sols A, B are assumed as $d_a(\text{m}\mu)$ and $d_b(\text{m}\mu)$ respectively, $5 < d_a < 50\text{m}\mu$ and $0.1 < (d_a/d_b) < 0.9$ are obtained. Thus, the titled catalyst having high activity and high strength can be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision
of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-166037

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985) 8月29日
B 01 J 37/04	1 0 2	7059-4G	
23/18		7059-4G	
23/20		7059-4G	
23/24		7059-4G	
23/32		7059-4G	
23/64	1 0 1	7059-4G	
23/68	1 0 1	7624-4G	
23/84		6674-4G	
27/057		7059-4G	
27/182		7059-4G	
// C 07 C 120/14		7451-4H	
121/32		7451-4H	

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 シリカ担持アンチモン含有酸化物触媒の製法

⑯ 特 願 昭59-19369

⑰ 出 願 昭59(1984) 2月7日

⑱ 発 明 者	佐々木 富	横浜市鶴見区東寺尾中台7-10
⑱ 発 明 者	中村 敏雄	横須賀市大矢部4-23-1
⑱ 発 明 者	内海 洋	横浜市戸塚区中田町2425-18
⑱ 発 明 者	村田 寛	横浜市保土ヶ谷区瀬戸ヶ谷町298-8
⑱ 発 明 者	中村 義美	川崎市中原区小杉殿御町2丁目104番地
⑲ 出 願 人	日東化学工業株式会社	東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

明 細 書

1. 発明の名称

シリカ担持アンチモン含有酸化物触媒の製法

2. 特許請求の範囲

(1) アンチモン化合物、多価金属化合物およびシリカゾルを必須成分として含むスラリーを調製し、該スラリーを pH 7 以下、温度 40℃ 以上で熱処理したのち、乾燥および焼成してアンチモン含有酸化物触媒を製造する方法において、該スラリー調製に使用するシリカゾルとして、平均粒子径の異なる下記のシリカゾル A および B を下記の量で存在させることによつて誘導される多峰粒径分布型シリカゾルを用いることを特徴とする、強度の改善されたアンチモン含有酸化物触媒の製法。

シリカゾル A … 触媒中の全シリカの 10 ないし 90 重量% 相当量

シリカゾル B … 触媒中の全シリカの 90 ないし 10 重量% 相当量

ただし、シリカゾル A の平均粒子径を d_a (nm)、シリカゾル B の平均粒子径を d_b (nm) とすると

$$5 < d_a < 50 \text{ nm}$$

$$0.1 < d_a / d_b < 0.9$$

(シリカゾル A および / またはシリカゾル B は、それぞれ 2 種以上のシリカゾル混合物であることとをさまたげない)

(2) シリカゾル A および B の混合物をあらかじめ調製した後にアンチモン化合物、多価金属化合物および該シリカゾル混合物からスラリーを調製する特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(3) pH 調整前のスラリー調製工程中にシリカゾル A および B を別々にかつ独立してアンチモン化合物および / または多価金属化合物と混合する特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

(4) シリカゾル A または B の一部または全部をアンチモン化合物および / または多価金属化合物と混合し、次いで残余のシリカゾル B および / または A をこれに添加してスラリーを調製する特許請求の範囲第 3 項記載の方法。

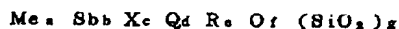
(5) シリカゾル A および B の一部をアンチモン化合物および / または多価金属化合物と混合し、

次いで残余のシリカゾルAおよびBをこれに添加してスラリーを調整する特許請求の範囲第3項記載の方法。

(6) 乾燥を噴霧乾燥法により行ない、これによつて微細な球状粒子を形成せしめ、ついで、該粒子を200~600℃で仮焼成後、最終的に500~950℃で焼成する、特許請求の範囲第1項~第5項のいずれかに記載の方法。

(7) 多価金属化合物が、鉄、コバルト、ニッケル、錫、ウラン、クロム、銅、マンガン、チタン、バナジウム、モリブデン、タングステン、テルル、ビスマス、ヒ素、トリウムおよびセリウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素の化合物である特許請求の範囲第1項~第6項のいずれかに記載の方法。

(8) 触媒の組成が、下記の実験式で示される、特許請求の範囲第1項~第7項のいずれかに記載の方法。



ただし上記式中において、

Me=Fe, Co, Ni, Sn, U, Cr, Cu, Mn, Ti, Th, およびCeからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素

X=V, Mo, およびWからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素

Q=Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Th, Zr, Hf, Nb, Ta, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Ge, Pb, As およびSeからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素

R=B, P, Te, およびBiからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素

添字a, b, c, d, e, f およびgは原子比を示し、それぞれ次の範囲にある。

$$a = 5 \sim 15$$

$$b = 5 \sim 100$$

$$c = 0 \sim 15$$

$$d = 0 \sim 20$$

$$e = 0 \sim 10$$

$$g = 10 \sim 200$$

なお、 \sum は酸素原子を表わし、fは各成分元素が結合して生成する酸化物に対応する酸素原子の数を示す。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、シリカ担持アンチモン含有酸化物触媒の製法の改良に関する。特に本発明は、有機化合物の酸化、アンモ酸化および、または酸化脱水素反応用触媒の製造法に関する。

有機化合物の酸化、アンモ酸化および、または酸化脱水素反応用触媒としては多くのものが知られている。

とくにアンチモン含有触媒としては、特公昭37-13460号公報記載のアンチモンと錫の酸化物組成物、特公昭38-19111号公報記載のアンチモンと鉄、コバルトおよび、またはニッケルとの酸化物組成物、特公昭40-24367号公報記載のアンチモンとウランの酸化物組成物などがあり良好な性能を与える。

これらの触媒は、多くの場合、担体、例えばシリカ、アルミナ、チタニアなどに担持されて用い

られる。この目的の一つは、触媒に強度を与えることである。このような目的の先行技術としては特公昭42-22476号公報、特公昭47-18722号公報、特公昭47-18723号公報などに記載のアンチモン含有酸化物触媒の製法がある。

しかし、従来の方法は、良好な活性および物性を有する触媒を製造するためには、必ずしも満足すべきものではなかつた。この系統の触媒ではとくに触媒強度の点で問題が多く、流動床触媒の場合は一層問題が多かつた。

流動床反応では、反応中の触媒ロス(系外飛散)が増大し、定常的な運転が難しくなつたり、そこまで行かなくとも、触媒原単位の悪化により、目的生成物の製造コストが増大したりする。

特開昭58-11045号公報には、アンチモン酸塩ベースの酸化物触媒を製造する際、担体材料としてフュームドシリカおよびシリカゾルを混合して用いる方法が提案されている。これにより優れた触媒特性と、より優れた耐摩耗性を示すアンチモン酸塩触媒が調製できるとしている。

しかし、フュームドシリカは非常にかさ高で取り扱いにくい粉体であるうえ、これをシリカゾルに混合して用いると、かさ密度、粒子密度が小さく、破砕強度が小さい触媒となる。触媒製造上も、触媒使用上も新たな問題が種々発生する。

かさ密度の小さいシリカゾルの製法として粒子径の異なるシリカゾルを混合して用いるという提案が米国特許第3,397,153号明細書に記載されている。そして、該米国特許の実施例の一つには、リン、モリブデン、およびビスマスを含むシリカ担持の固定床触媒の製造例が示されている。

しかし、流動床触媒の場合は、かさ密度が小さすぎると触媒ロスが増大するし、かさ密度が大きすぎると流動化状態が悪化し、いずれも好ましくない。目的により適度なかさ密度を与えることが望ましい。そのうえで、十分な強度を与えることが肝要である。

上記米国特許では、強度の点にはふれていないし、ましてや本発明が対象とする強度の改善されたアンチモン含有酸化物触媒の製造に関しては何

らの示唆すら与えられていない。

上記の特開昭58-11045号公報および米国特許第3,397,153号明細書に述べられている提案はいずれも、前述の特開昭47-18722号公報、特開昭47-18723号公報などに記載の方法を改良するものでもないし、本発明の方法を直接示唆するものでもない。

本発明は、前述のような従来技術の有する問題点を解決したものであり、活性の良好なしかも強度の大きいシリカ担持アンチモン含有酸化物触媒の製造法である。本発明はとくに流動床触媒製造の場合に顕著な効果を示す。

更に詳しくは本発明は、アンチモン化合物、多価金属化合物およびシリカゾルを必須成分として含むスラリーを調製し、該スラリーをpH 7以下、温度40℃以上で熱処理したのち乾燥および焼成してアンチモン含有酸化物触媒を製造する方法に関し、その特徴とするところは該スラリー調製に使用するシリカゾルとして平均粒子径の異なる下記のシリカゾルAおよびBを下記の量で使用する

ことによつて誘導される多峰粒径分布型シリカゾルを用い、これによつて単峰粒径分布型シリカゾルを用いたときにえられる触媒に比較して強度の改善されたかつ少なくとも同等の良好な活性を保持するアンチモン含有酸化物触媒を製造することにある。

シリカゾルA…触媒中の全シリカの10～90重量%相当量

シリカゾルB…触媒中の全シリカの90～10重量%相当量

ただし、シリカゾルAの平均粒子径を d_a (μ m)、シリカゾルBの平均粒子径を d_b (μ m)とすると、

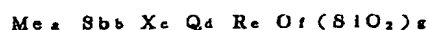
$$5 < d_a < 50 \mu\text{m}$$

$$0.1 < d_a/d_b < 0.9$$

(シリカゾルAおよび/またはシリカゾルBは、それぞれ2種以上のシリカゾル混合物であることをさまたげない)

本発明の方法は、主としてシリカ担持のアンチモン含有酸化物触媒とくに流動床触媒の製造の場合効果的である。

触媒としては、その組成が次のような実験式で示されるものが好んで用いられる。



ただし上記式中において、

Me=Fe, Co, Ni, Sn, U, Cf , Cu, Mn, Ti, Th および Ce からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素

X=V, Mo, および W からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素

Q=Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr , Ba, Y, La, Th, Zr , Hf, Nb, Ta, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Ge, Pb, As および Se からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素

R=B, P, Te および Bi からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素

添字 a, b, c, d, e, f および g は原子比を示し、それぞれ次の範囲にある。

$$a = 5 \sim 15$$

$$b = 5 \sim 100$$

$c = 0 \sim 15$

$d = 0 \sim 20$

$e = 0 \sim 10$

$g = 10 \sim 200$

なお、 a は酸素原子を表わし、 f は、各成分元素が結合して生成する酸化物に対応する酸素原子の数を示す。

触媒の形状は、目的により適宜選択すればよい。固定層反応の場合には数mm程度のペレット状、球状など種々の形状のものが用いられる。流動床反応の場合には、一般に5ないし200 μ mの範囲の粒径の実質的に球状の触媒粒子が用いられる。

アンチモン化合物としては、金属アンチモンの硝酸塩化合物、硝酸アンチモン、塩基性硝酸アンチモン、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸、ポリアンチモン酸、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、~~三塩化アンチモン~~、三塩化アンチモンの硝酸塩化合物、三酸化アンチモンの過酸化水素酸化合物、五酸化アンチモンゾルなど種々のアンチモン化合物を用い

ることができる。

多価金属化合物とは、原子価が2以上の元素の化合物であり、触媒の構成元素から選択された少なくとも一種以上の元素の化合物である。該化合物はこれら元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩などから適宜選択して用いればよい。

その他の触媒成分原料についても、それぞれの成分元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩などから適宜選択すればよい。

シリカゾルは、市販のものから適宜選択して用いるのが便利である。シリカゾルはまたイオン交換法、ゲル解膠法、透析法、限外ろ過法など、公知の任意の方法により製造することもできる。

シリカゾルの製造には、縮合重合反応によるケイ酸重合分子の生成工程が含まれるが、その生成条件によつて、シリカ・コロイド粒子の粒径が決まる。一般に、その生成条件が一定であれば、一定の大きさの粒子となり、しかも粒径分布は、およそ均一である。

シリカゾルの平均粒径は、1ないし1000

nmであるが、好ましくは3ないし100nm、とくに好ましくは5ないし50nmである。

シリカゾルの粒径は、表面積法、電子顕微鏡法、水酸化ナトリウム滴定法など、公知の方法によつて知ることができる。

本発明の方法においては、アンチモン化合物、多価金属化合物および粒径の異なる少なくとも2種のシリカゾル、そして必要によりその他の触媒成分原料、アンモニウムイオン、硝酸根イオンなどを含む水性スラリーを調製し、そのpHを7以下に調整したのち、約40℃ないし約150℃の範囲の温度で、スラリーの^{状態}を保持しつつ、少なくとも20分以上加熱し、このようにして得られたスラリーを乾燥する。流動床触媒を製造する場合は、このスラリーを^{流動}乾燥して微細な球状粒子を形成させ、ついで該粒子を(好ましくは200～600℃で仮焼成後)約400℃ないし約1100℃の範囲内の好ましくは500～950℃の範囲内の温度で焼成することによつて目的の触媒を得る。固定床触媒を製造する場合は、スラリー

の乾燥後の任意の工程で、成型する。

pH調整して加熱処理する際のスラリー中には、アンチモン化合物、多価金属化合物およびシリカゾルの3者が同時に存在している必要がある。これら3者それぞれの一部分を、加熱処理のあとに加えることはできるが、3者のうちのいずれかの成分の全量を加熱処理のあとに加えたのでは、良好な物性の触媒は得られない。

触媒の製造法は、上記の他に種々の変形が可能であるが、重要なことは、シリカゾルとして粒径の異なる少なくとも2種のシリカゾルを用いることである。

使用する第1のシリカゾルをシリカゾルA、第2のシリカゾルをBとしたとき、シリカゾルAを触媒中の全シリカの10ないし90重量%に相当する量で、そしてシリカゾルBを触媒中の全シリカの10ないし10重量%に相当する量で混合して用いる。

シリカゾルAおよびBのシリカ含量が同じ場合は、上記の数字は、そのままシリカゾルの混合割合

合に等しくなる。

シリカゾルAおよびBの混合は、かならずしもあらかじめ行なう必要はない。上述のpH調整前のスラリー中に両者、すなわちシリカゾルAおよびBが存在していればよい。従つてシリカゾルAおよびBは別々にかつ独立してアンチモン化合物および／または多価金属化合物と混合することができる。たとえばシリカゾルAの一部または全部とアンチモン化合物、および多価金属化合物とを混合して生成したスラリーにシリカゾルB（およびシリカゾルAの一部のみをあらかじめ使用したときはシリカゾルAの残余の量）を加えることもできる。その他種々の混合方法をとることもできる。pH調整前のスラリー中にシリカゾルAおよびBが存在する限り、シリカゾルAおよびB、アンチモン化合物ならびに多価金属化合物の添加順序は随界的ではない。

なお、ここで使用するシリカゾルAの平均粒子径を d_a (μ m)、シリカゾルBの平均粒子径を d_b (μ m)とすると、 d_a および d_b は、次の条件が

満足されていることが好ましい。

$$5 < d_a < 50 \mu\text{m}$$

$$0.1 < d_a / d_b < 0.9$$

（シリカゾルAおよび／またはシリカゾルBはそれぞれ2種以上のシリカゾル混合物であることをさまたげない。）

以上のようにして調製されたシリカ担持アンチモン含有酸化物触媒は、良好な物性、活性を有する。

以下、本発明を実施例および比較例により説明する。

なお、実施例、比較例では、次のシリカゾルを用いた。

	シリカ含量 [wt %]	粒子径 [ミクロン]	pH	粘度 [CP]
シリカゾルI	20.1	8	8.5	1.9
II	20.0	13	3.2	2.8
III	20.5	16	8.2	4.3
IV	20.0	45	3.2	2.5

流動床触媒の強度試験は、次の2種類の方法を

用いた。

(1) 耐摩耗性試験

流動接触分解触媒の試験法として知られている“Test Method for Synthetic Cracking Catalysts” American Cyanamid Co. Ltd.

6/31-4m-1/57記載の方法に準じて行なつた。

摩滅損失(%)は、次式により求めたものである。

$$\text{摩滅損失}(\%) R = \frac{B}{C - A} \times 100$$

ただし、A = 0.~5時間に摩滅損失した触媒の重量(g)

B = 5~20時間に摩滅損失した触媒の重量(g)

C = 試験に供した触媒の重量(g)

なお、この試験は、C = 50で行なつた。

耐摩耗性の大きい触媒ほど、この摩滅損失(R)値は小となる。

(2) 破砕強度試験

マイクロメツレスリーブにより篩別し、3.5~4.0 μ mの範囲の触媒をとる。

この0.025 ϕ を直径2mmの鋼球と共に、容積4ccのポリスチレン製円筒型容器に入れる。これをミキサー・ミル(SPEX社製)を用いて90秒間粉碎する。

粉碎後のサンプルの粒径分布を測定し、破砕により16 μ m以下となつた量の仕込み量に対する割合K(%)を求める。

強度の大きい触媒ほど、このK値は小となる。

流動床触媒の活性試験は、プロピレンのアンモ酸化反応を代表例とし、次のように行なつた。

触媒流動部の内径が2.5cm、高さ40cmの流動床反応器に触媒を充填し、次の組成のガスを送入した。

反応圧力は常圧である。

O₂(空気として供給)/プロピレン = 2.2(モル/モル)

NH₃/プロピレン = 1.1(モル/モル)

実施例1

実験式が、W_{0.3}Mo_{0.5}Te_{1.4}Cu₄Fe₁₁Sb₂₅O_{78.4}(SiO₂)₆₀である触媒を、次のようにして調

製した。

電解鉄粉 68.4g をとる。硝酸(比重 1.38) 0.53g を、純水 0.66g と混合し加温する。これに電解鉄粉を少しずつ加える。完全に溶解したことを確認する。

硝酸銅 107.5g をとる。これを上記硝酸鉄溶液に加え溶解させる。

この鉄、銅硝酸溶液に、シリカゾル I を 998g シリカゾル II を 1003g 順次加える。

三酸化アンチモン 405g をとり、上記溶液に加える。

15% アンモニア水を少しずつ加え、pH を 2 に調整する。

このスラリーを加熱し、95℃ 4 時間加熱する。

パラタングステン酸アンモニウム 5.8g、パラモリブデン酸アンモニウム 9.8g およびテルル酸 35.8g をとり、これらを純水 500ml に溶解する。この液を、さきに調製したスラリーに加え、よく攪拌したのち、噴霧乾燥する。

噴霧乾燥により得られた球状粒子は、200℃

4 時間、450℃ 4 時間焼成したのち、最終的に 780℃ 4 時間焼成する。

実施例 2

シリカゾル I および II の代りに、シリカゾル II および III を用いた以外は、実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

ただし、シリカゾル II, 1003g、シリカゾル III, 979g を用いた。

実施例 3

シリカゾル I および II の代りに、シリカゾル II および III を用いた以外は、実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

ただし、シリカゾル II, 1505g、シリカゾル III, 489g を用いた。

実施例 4

シリカゾル I および II の代りに、シリカゾル I および III を用いた以外は、実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

ただし、シリカゾル I, 998g、シリカゾル III, 979g を用いた。

実施例 5

シリカゾル I および II の代りに、シリカゾル I および IV を用いた以外は、実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

ただし、シリカゾル I, 1497g、シリカゾル IV, 502g を用いた。

実施例 6

実験式が、 $\text{Mo}_{0.5}\text{Te}_{1.5}\text{Cu}_{4.5}\text{Fe}_{11}\text{Sb}_{25}\text{O}_{75.5}$ (8IO_2)₈₈ である触媒を次のようにして調製した。

電解鉄粉 78.2g をとる。硝酸(比重 1.38) 0.59g を、純水 0.74g と混合し加温する。これに電解鉄粉を少しずつ加える。完全に溶解したことを確認する。これに金属テルル粉 22.8g を加え溶解させる。

硝酸銅 129g をとる。これを上記硝酸鉄溶液に加え溶解させる。

この鉄・テルル・銅溶液に、シリカゾル I, 445g を加え、ついでシリカゾル II, 1342g を加える。

三酸化アンチモン 434g をとり、上記溶液に

加える。

パラモリブデン酸アンモニウム 10.5g を、純水 0.1g に溶解し、上記スラリーに加える。

15% アンモニア水を少しずつ加え、pH を 2 に調整する。

このスラリーを加熱し、100℃ 3.5 時間加熱する。

加熱処理の完了したスラリーを、よく攪拌しつつ噴霧乾燥する。

噴霧乾燥により得られた球状粒子は、200℃ 4 時間、400℃ 4 時間焼成したのち、最終的に 790℃ 3 時間焼成する。

比較例 1

実施例 1 と同様にして、ただし、シリカゾルとしては、シリカゾル I のみ 1998g 用いて触媒を製造した。

比較例 2

実施例 1 と同様にして、ただし、シリカゾルとしては、シリカゾル III のみ 1957g 用いて触媒を製造した。

比較例 3

実施例 6 と同様にして、ただし、シリカゾルとしては、シリカゾル II のみ 1:7.8.9 を用いて触媒を製造した。

これらの実施例および比較例によつてえられた触媒の物性測定結果を第 1 表に、活性試験結果を第 2 表にそれぞれ示す。

第 1 表
物 性 測 定 結 果

	使用シリカゾル		投 注 比 dl/dg	触 媒 の 最 終 調 成 温 度 (℃) (3hr)	触 媒 物 性		
	混 合 割 合				かさ密度 [g/cc] 湿かさ密度	触 媒 数 値	
	A wt%	B wt%				耐摩耗性 B 値	活性強度 K 値
実施例1	I 50	II 50	0.62	780	1.23	0.5	22.0
“ 2	II 50	III 50	0.81	780	1.15	0.7	22.2
“ 3	II 75	III 25	0.81	780	1.18	0.5	26.5
“ 4	I 50	II 50	0.50	780	1.16	0.6	22.1
“ 5	I 75	II 25	0.18	780	1.25	0.4	28.1
“ 6	I 25	II 75	0.62	790	1.22	0.4	20.1
比較例1	I のみ使用			780	1.18	0.7	36.1
“ 2	II のみ使用			780	1.14	0.9	39.3
“ 3	III のみ使用			790	1.20	0.6	38.5

第 2 表
活 性 試 験 結 果

	反応温度 ℃	接触時間 min	アクリレート リル収率%	青酸収率 %	プロピレン全 転化率%
実施例 2	435	4.0	83.2	4.8	98.5
実施例 3	435	4.0	83.0	4.9	98.9
比較例 2	435	4.0	83.0	4.6	98.3

手 続 補 正 書

昭和 60 年 1 月 12 日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和 59 年特許願第 19369 号

2. 発明の名称

シリカ担持アンチモン含有酸化物触媒の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒100 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号

(395) 日東化学工業株式会社

代表者 難 波 正 彦



4. 補正命令の日付

自 発

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第6頁11行目の「流動床反応では、反応中の…」を「流動床反応では、とくに触媒の強度は重要である。活性が良くても強度が小さいと工業的には使用に耐えず、反応中の…」に訂正する。

(2) 明細書第7頁13行目の「すぎると触媒ロスが…」を「すぎると一般に強度が小さく、反応系外へ飛散しやすいので触媒ロスが…」に訂正する。

(3) 明細書第10頁下から1行目～第11頁4行目の記載を次のように訂正する。

b = 5～100 (好ましくは10～60)
 c = 0～15 (好ましくは0.1～10)
 d = 0～20 (好ましくは0.1～10)
 e = 0～10 (好ましくは0.05～5)
 g = 10～200 (好ましくは20～100)

(4) 明細書第13頁1行目～2行目の「…であるが、好ましくは3ないし100mm、とくに好ましくは…」を「…であるが、一般に安定

的なシリカゾルが得やすいと云うことで3ないし100mm、好ましくは…」に訂正する。

(5) 明細書第25頁第2表の後に、次の実施例、比較例および表を加入する。

実施例7

実験式が、 $\text{Fe}_{10}\text{Co}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Sb}_{25}\text{W}_{0.5}\text{Te}_{1.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{72.7}(\text{SiO}_2)_{80}$ である触媒を、実施例1と同様の方法により製造した。

ただし、Co、Ni原料としては硝酸塩を、B原料としては無水ホウ酸を用いた。シリカゾルは、シリカゾルIおよびIIを用いた。最終焼成は815℃3時間とした。

実施例8

実験式が、 $\text{Fe}_{10}\text{Sn}_{0.5}\text{U}_1\text{Sb}_{25}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_{1.0}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_{74.5}(\text{SiO}_2)_{80}$ である触媒を、実施例1と同様の方法により製造した。

ただし、Sn原料としては金属錫を硝酸化し、U原料は硝酸ウラニル、Wはヘキサタングステン酸アンモニウム、Zrはオキシ硝酸ジルコニウム、Ga原料は硝酸ガリウム、Te原料はテルル酸、Bi原料は硝酸ビスマスをそれぞれ用いた。シリカゾルは、シリカゾルIおよびシリカゾルIIを用いた。最終焼成は、790℃4時間行なった。

実施例9

実験式が $\text{Fe}_{10}\text{Cr}_1\text{Sb}_{20}\text{W}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{50.5}(\text{SiO}_2)_{80}$ である触媒を、実施例1と同様の方法により製造した。

ただし、Cr原料としては硝酸クロム、Nb原料としては硝酸ニオブ、Ta原料は5酸化タンタル、P原料はリン酸をそれぞれ用いた。シリカゾルは、シリカゾルIIおよびIIIを用いた。最終焼成は850℃3時間行なった。

実施例10

実験式が、 $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5\text{Sb}_{20}\text{Mo}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{55}(\text{SiO}_2)_{70}$ である触媒を、実施例1と同様の方法により製造した。

ただし、Mn原料、Zn原料およびBi原料は硝酸塩、P原料はリン酸をそれぞれ用いた。シリカゾルは、シリカゾルIIおよびIIIを用いた。最終焼成は820℃5時間とした。

実施例11

実験式が、 $\text{Fe}_5\text{Ti}_5\text{Sb}_{20}\text{V}_{0.5}\text{Al}_1\text{Te}_{1.5}\text{O}_{66.5}(\text{SiO}_2)_{80}$ である触媒を、実施例1と同様の方法に

より製造した。

ただし、Ti原料は二酸化チタン、V原料はメタバナジン酸アンモニウム、Al原料は硝酸塩、Te原料は二酸化テルルをそれぞれ用いた。シリカゾルは、シリカゾルⅡおよびⅢを用いた。最終焼成は、800℃4時間とした。

実施例12

実験式が、 $Fe_{10}Cu_2Ni_{0.5}Sb_{25}W_{0.5}Mo_{0.5}Pb_{0.5}Te_{1.5}O_{169.1}(SiO_2)_{60}$ である触媒を、実施例1と同様の方法により製造した。

ただし、Ni原料およびPb原料は硝酸塩を、Te原料はテルル酸をそれぞれ用いた。シリカゾルは、シリカゾルⅡおよびⅢを用いた。最終焼成は、770℃3時間とした。

比較例4

実験式が $Fe_{10}Co_{1.5}Ni_{1.5}Sb_{25}W_{0.5}Te_{1.5}B_{0.5}O_{72.7}(SiO_2)_{60}$ である触媒を実施例5と同様の方法により製造した。シリカゾルは、シリカゾルⅢのみを用いた。

比較例9

実験式が、 $Fe_{10}Cu_2Ni_{0.5}Sb_{25}W_{0.5}Mo_{0.5}Pb_{0.5}Te_{1.5}O_{169.1}(SiO_2)_{60}$ である触媒を実施例10と同様の方法により製造した。シリカゾルは、シリカゾルⅢのみを用いた。

これらの実施例7～12および比較例4～9によつてえられた触媒の物性測定結果を第3表に、活性試験結果を第4表にそれぞれ示す。

比較例5

実験式が、 $Fe_{10}Sn_{0.5}U_1Sb_{25}W_{0.5}Mo_{0.5}Zr_{0.5}Ga_{0.5}Te_{1.5}Bi_{0.5}O_{74.5}(SiO_2)_{60}$ である触媒を実施例6と同様の方法により製造した。シリカゾルはシリカゾルⅢのみを用いた。

比較例6

実験式が、 $Fe_{10}Cr_1Sb_{25}W_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Po_{0.5}O_{60.5}(SiO_2)_{60}$ である触媒を実施例7と同様の方法により製造した。シリカゾルは、シリカゾルⅢのみを用いた。

比較例7

実験式が、 $Fe_{10}Mn_2Sb_{25}Mo_{0.5}Zn_{0.5}Bi_{0.5}Po_{0.5}O_{60}(SiO_2)_{60}$ である触媒を実施例8と同様の方法により製造した。シリカゾルは、シリカゾルⅢのみを用いた。

比較例8

実験式が、 $Fe_2Ti_2Sb_{25}V_{0.5}Al_1Te_{1.1}O_{60.5}(SiO_2)_{55}$ である触媒を実施例9と同様の方法により製造した。シリカゾルは、シリカゾルⅢのみを用いた。

第 3 表

物 性 測 定 結 果

	使用シリカゾル 混合割合		粒径比 da/db	触媒の最 終焼成温度 〔℃〕	触 媒 物 性		
					かさ密度 (g/ml) 相かさ密度	触 媒 強 度	
	A wt%	B wt%				耐摩耗性 R値	破砕強度 K値
実施例 7	I	I		815	0.88	1.3	23.1
8	I	I	0.62	790	0.91	2.0	30.5
9	I	I	0.62	850	1.04	0.8	20.0
10	I	I	0.81	820	0.90	1.9	34.1
11	I	I	0.81	800	0.97	2.0	27.5
12	I	I	0.81	770	0.89	2.4	38.8
比較例 4	Iのみ使用	Iのみ使用	0.81	815	0.85	1.5	38.2
5	Iのみ使用	Iのみ使用		790	0.87	2.1	40.5
6	Iのみ使用	Iのみ使用		850	1.01	1.1	22.0
7	Iのみ使用	Iのみ使用		820	0.82	2.2	49.6
8	Iのみ使用	Iのみ使用		800	0.95	2.3	30.8
9	Iのみ使用	Iのみ使用		770	0.83	3.3	51.7

第 4 表

活 性 試 験 結 果

	反応温度 ℃	接触時間 sec	アクリロニトリル収率 %	プロピレン全転化率 %
実施例 7	425	4.0	80.2	98.2
8	425	4.0	79.0	98.5
9	430	4.5	73.1	96.7
10	425	4.5	74.1	97.0
11	430	4.0	78.4	99.2
12	430	3.5	82.1	99.5
比較例 4	425	4.0	80.0	97.9
5	425	4.0	78.8	97.3
6	430	4.5	70.9	95.0
7	425	4.5	73.1	95.5
8	430	4.0	77.9	98.4
9	430	3.5	80.9	98.7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.